

## Method and apparatus for introducing powdery solids or liquids into an inductively coupled plasma

Publication number: DE19742619

Publication date: 1999-01-28

Inventor: BRANSTON DAVID WALTER DR (DE); LINS  
GUENTER DR DIPL PHYS (DE); VERLEGER JOBST  
(DE)

Applicant: SIEMENS AG (DE)

Classification:

- international: C23C4/12; C23C14/22; H05H1/42; C23C4/12;  
C23C14/22; H05H1/26; (IPC1-7): C23C14/24

- European: C23C4/12A; C23C4/12L; C23C14/22; H05H1/42

Application number: DE19971042619 19970926

Priority number(s): DE19971042619 19970926

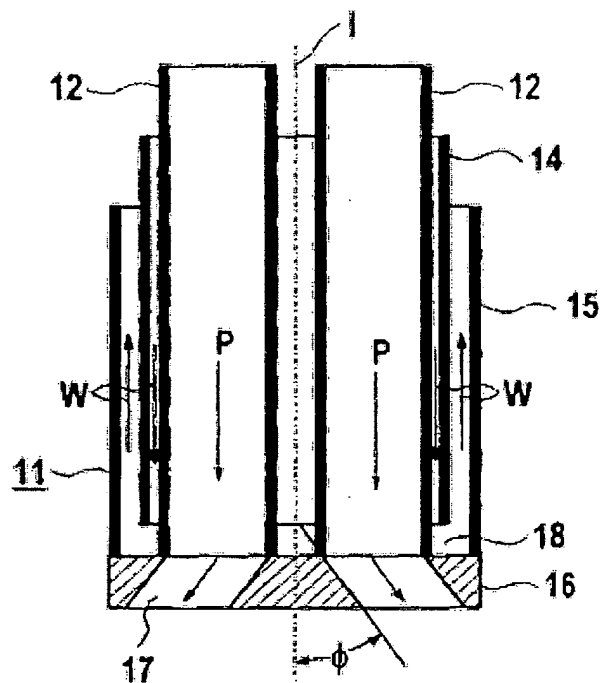
Also published as:

WO9916922 (A1)

Report a data error here

### Abstract of DE19742619

The method concerns introduction of powdery solids or liquids into an inductively coupled plasma, according to which these substances are converted into an aerosol which is then delivered into the plasma. The method is characterised in that the aerosol is fully evaporated. Before emerging from an axial probe, the aerosol is provided with a radial velocity component which ensures that it propagates into regions of plasma with a temperature higher than that in the central axial region. The probe consists of several parallel hollow elements (12) which are combined with an appropriately shaped outlet plate (16).



Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

D6



①⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 197 42 619 C 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 23 C 14/24

②① Aktenzeichen: 197 42 619.0-45  
②② Anmeldetag: 26. 9. 97  
②③ Offenlegungstag: -  
②④ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 28. 1. 99

DE 197 42 619 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

⑦③ Patentinhaber:

Siemens AG, 80333 München, DE

⑦② Erfinder:

Branston, David Walter, Dr., 91090 Effeltrich, DE;  
Lins, Günter, Dr. Dipl.-Phys., 91056 Erlangen, DE;  
Verleger, Jobst, 91052 Erlangen, DE

⑤⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht  
gezogene Druckschriften:

GB 22 64 718 A

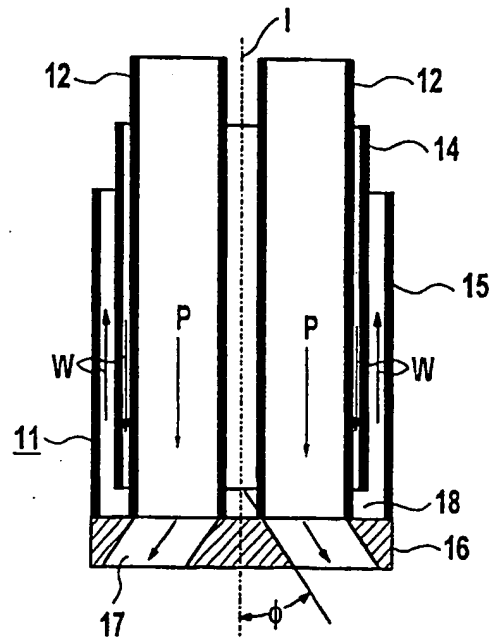
JP 06-299315 A (in Pat.Abstr. JP, CD-ROM);

JP 06-299316 A (in Pat.Abstr. JP, CD-ROM);

JP 04-168260 A (in Pat.Abstr. JP, C-990);

⑤④ Verfahren und Vorrichtung zur Einbringung pulverförmiger Feststoffe oder Flüssigkeiten in ein induktiv gekoppeltes Plasma

⑤⑦ Es ist bereits bekannt, die Feststoffe zunächst in ein Aerosol zu überführen und anschließend das Aerosol zur Verdampfung dem Plasma zuzuführen. Gemäß der Erfindung wird das Aerosol dem Plasma derart zugeführt, daß eine radiale Geschwindigkeitskomponente im Aerosolstrom vorliegt. Bei der zugehörigen Vorrichtung sind mehrere parallele Hohlelemente (12) vorhanden, denen eine geeignet geformte Austrittsplatte (16) vorgeschaltet ist.



DE 197 42 619 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Einbringung pulverförmiger Feststoffe oder Flüssigkeiten in ein induktiv gekoppeltes Plasma, wobei die Stoffe zunächst in ein Aerosol überführt werden und das Aerosol anschließend dem Plasma zugeführt wird. Daneben bezieht sich die Erfindung auch auf die zugehörige Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens mit einer Sonde zum Injizieren des Aerosols in das Plasma.

In induktiv angeregten Hochfrequenzplasmen hoher Leistungsdichte werden Temperaturen um 10.000 K bei Strömungsgeschwindigkeiten der Größenordnung 10 m/s erreicht. Dadurch wird es möglich, pulverförmige Substanzen vollständig zu verdampfen, wenn die Korngröße hinreichend klein und die Verweildauer in den für die Verdampfung geeigneten Zonen des Plasmas hinreichend groß ist. Bei geeigneter Prozeßführung können aus der im Plasma enthaltenen Dampfphase Schichten vorgegebener Zusammensetzung mit hoher Aufwachsrate auf Substraten abgeschieden werden, was beispielsweise aus der GB 22 64 718 bekannt ist. Anwendungen dieses als sog. Plasmastrahlverdampfung (Plasma Flash Evaporation  $\Delta$  PFE) bekannten Verfahrens sind beispielsweise die Herstellung hochtemperatursupraleitender (HTSL-)Schichten aus Yttrium-Barium-Kupferoxid und die Deposition wärmedämmender Schichten aus Zirkonoxid auf thermisch hoch belasteten Maschinenteilen wie beispielsweise Turbinenschaufeln.

Bei allen Anwendungen vorbeschriebener Art ist zu fordern, daß die ins Plasma eingebrachten Substanzen restlos verdampfen, da anderenfalls die Qualität der erzeugten Schichten durch unverdampfte Partikel wie etwa erstarrte Flüssigkeitströpfchen beeinträchtigt wird. Diese Forderung wird in der Praxis nur selten vollkommen erreicht.

Vom Stand der Technik ist aus der JP 06/299315 A ein Verfahren und eine Vorrichtung bekannt, mit denen die Oberflächen von Aluminium und Titan beeinflußt werden sollen und insbesondere TiO<sub>2</sub>-Schichten erzeugt werden. Die dabei verwendete Vorrichtung mit einem induktiv gekoppelten Plasma liefert über eine axiale Sonde einen fokussierbaren Plasmastrahl mit einer überwiegend axialen Geschwindigkeitskomponente.

Weiterhin sind aus der JP 04/168260 A und der JP 06/299316 A Einrichtungen zum thermischen Spritzen bekannt, bei dem in einer Brenneranordnung einem Brenngas das zu spritzende Material aus im Vergleich zur Brenngasrichtung unterschiedlichen Richtungen zugeführt wird. Dabei werden beliebige Geschwindigkeitskomponenten in bezug auf die Brenngasrichtung erzeugt, wobei aufgrund der Methodik sich daraus keine besondere Wirkung ergibt.

Aufgabe der Erfindung ist es daher, ein Verfahren anzugeben, mit dem insbesondere auch hochschmelzende Pulver geeignet verdampft werden können, und eine zugehörige Vorrichtung zu schaffen.

Die Aufgabe ist erfindungsgemäß mit folgenden Maßnahmen gelöst:

- Das Aerosol wird dem Plasma über eine axial in bezug auf das induktiv gekoppelte Plasma angeordnete Sonde zugeführt,
- dem Aerosolstrom wird eine radiale Geschwindigkeitskomponente aufgeprägt und
- das Aerosol wird weiträumig außerhalb des Axialbereiches im Plasma verteilt, so daß
- das Aerosol in Plasmazonen gebracht wird, bei dem höhere Temperaturen als im Axialbereich vorliegen.

Dieses Verfahren kann bei Pulveraerosolen und und/oder

bei Flüssigkeitsaerosolen angewandt werden.

Bei der zugehörigen Vorrichtung mit einer Sonde zum Injizieren des Aerosols in das Plasma sind mehrere parallele Hohlelemente vorhanden, denen eine geeignet geformte Austrittsplatte vorgeschaltet ist. Vorzugsweise sind die Hohlelemente durch diskrete Rohre gebildet, wobei wenigstens zwei Rohre, vorzugsweise aber vier Rohre, vorhanden sind, die symmetrisch zur Austrittsplatte angeordnet sind.

Mit der Erfindung können nunmehr insbesondere hochschmelzende Feststoffe, wie beispielsweise Zirkonoxid als Wärmedämmschicht für Turbinenteile oder dergleichen, besser verdampft werden. Dabei kann das zunächst hergestellte Aerosol sowohl ein Pulveraerosol als auch ein Flüssigkeitsaerosol sein.

Weitere Einzelheiten und Vorteile der Erfindung ergeben sich aus der nachfolgenden Figurenbeschreibung von Ausführungsbeispielen anhand der Zeichnung in Verbindung mit den Patentansprüchen. Es zeigen jeweils in schematischer Darstellung

Fig. 1 einen bekannten Plasmabrenner im Querschnitt, Fig. 2 und Fig. 3 eine verbesserte Sondenspitze zur Verwendung beim Plasmabrenner der Fig. 1 in zwei zueinander senkrechten Schnitten,

Fig. 4 einen dabei verwendeten Kühlwasserverteiler im Querschnitt,

Fig. 5 und Fig. 6 einen Sondenkopf als Aerosolverteiler in zwei zueinander senkrechten Schnitten und

Fig. 7 und Fig. 8 eine alternative Sondenspitze in zwei zueinander senkrechten Schnitten.

In den Figuren haben gleiche bzw. gleichwirkende Teile sich entsprechende Bezugszeichen. Die Figuren werden teilweise gemeinsam beschrieben.

Fig. 1 zeigt schematisch einen induktiv angeregten Plasmabrenner 1. Eine solche Plasmaquelle ist vom Stand der Technik bekannt. Eine Induktionsspule 2, die von einem Hochfrequenzgenerator gespeist wird, umschließt coaxial ein zylindrisches äußeres Rohr 3 aus einem hochtemperaturfesten Isolierstoff. Zwischen dem äußeren Rohr 3 und einem coaxial dazu angeordneten inneren Rohr 4 fließt ein Hüllgasstrom 5, der die für den gewünschten Prozeß benötigten Gase enthalten kann. Durch das innere Rohr 4 strömt ein weiteres Gas 6. Im Bereich der Induktionsspule 2 vermischen sich die Gasströme 5 und 6 und bilden unter dem Einfluß der durch die Induktionsspule eingekoppelten Energie ein induktiv angeregtes thermisches Plasma 7, das in eine hier nicht dargestellte Reaktionskammer einströmt.

Die zu verdampfenden pulverförmigen Ausgangsstoffe werden dem Stand der Technik entsprechend durch Dispersion in Trägergasen, wie z. B. Argon, zu Pulveraerosolen aufbereitet und durch eine sogenannte Pulverinjektionssonde 10, im folgenden auch kurz "Sonde" genannt, in das Plasma 7 eingebracht. Die Erzeugung des Pulveraerosols und seine Einbringung in die Sonde geschieht durch Apparaturen, die als Pulverförderer bezeichnet werden und nicht Gegenstand der Erfindung sind.

Bekannte, hier nicht im einzelnen dargestellte Sonden bestehen aus einem Metallröhrchen mit einem Durchmesser im Millimeterbereich, das von zwei weiteren Rohren passenden Durchmessers coaxial umgeben ist. Durch eine solche Konstruktion kann zwischen dem inneren und dem mittleren Rohr Kühlwasser zugeführt werden, das zwischen dem mittleren und äußeren Rohr abfließt. Auf diese Weise wird die Sonde gekühlt und kann schadlos in das mehrere Tausend Grad heiße thermische Plasma eingebracht werden.

Sonden der anhand Fig. 1 beschriebenen Art erteilen dem in das Plasma eintretenden Pulver eine in Bezug auf die Längsachse 1 der Sonde und des Plasmas nahezu ausschließlich axial gerichtete Geschwindigkeit. Dies hat den

Nachteil, daß die gesamte Pulvermenge und das sie tragende Gas in einen engen zentralen Plasmabereich eingebracht wird, der dadurch stark gekühlt wird, so daß insbesondere bei hochschmelzenden Pulvern eine unzureichende Verdampfung die Folge ist.

In Fig. 2 sind vier gleich lange Pulverrohre 12, d. h. im allgemeineren Fall  $n$  Pulverrohre mit  $n > 1$  ( $n = 1$ : Stand der Technik), mit Innendurchmessern im Millimeterbereich so angeordnet, daß ihre Achsen parallel ausgerichtet sind, wobei sich ihre Wandungen auf der gesamten Länge berühren und die Mittelpunkte der kreisringförmigen Schnittflächen ihrerseits auf einem Kreis  $K$  liegen. Die Rohre 12 werden von einem Mittelrohr 14 derart umschlossen, daß im Bereich zwischen der inneren Wand des Mittelrohres und den Außenwänden der Pulverrohre ein für den Durchfluß von Kühlwasser  $W$  ausreichender Querschnitt verbleibt. Das Mittelrohr 14 wird koaxial von einem Mantelrohr 15 umschlossen, dessen Querschnitt so bemessen ist, daß das zwischen den Rohren 12 und 14 zugeführte Kühlwasser zwischen den Rohren 14 und 15 abfließen kann.

Die Rohre 12 und 15 enden an der Austrittsplatte 16 und sind dort jeweils an ihrem gesamten Umfang befestigt. Wegen des intensiven Kontaktes zum heißen Plasma 7 ist es vorteilhaft, die Austrittsplatte 16 aus einem hochschmelzenden Material wie beispielsweise Wolfram oder Tantal, zu fertigen. Die Austrittsbohrungen 17, durch die das Pulveraerosol in das Plasma 7 gelangt, durchsetzen die Austrittsplatte unter einem Winkel  $\Phi$  ungleich Null bezüglich der Symmetrielinie 1, so daß das austretende Pulveraerosol eine radiale Geschwindigkeitskomponente erhält.

Im Interesse einer annähernd rotationssymmetrischen Pulververteilung ist die Anzahl  $n$  der Pulverrohre möglichst groß zu wählen, wobei sich als hinreichend vorteilhafte Anzahl bereits  $n = 3$  erwiesen hat. Das Mittelrohr 14 endet kurz vor der Austrittsplatte 16, so daß zwischen Austrittsplatte und Mittelrohr ein Ringspalt 18 verbleibt, durch den das Kühlwasser aus dem Bereich zwischen den Rohren 12 und 14 in den Raum zwischen den Rohren 14 und 15 fließen kann.

An ihrer der Austrittsplatte abgewandten Seite enden das Mantelrohr 15 und das Mittelrohr 14 in dem Kühlwasserverteiler 21, der in Fig. 4 im einzelnen dargestellt ist. Über die Eintrittsbohrung 22 strömt Kühlwasser in den Raum zwischen den Rohren 12 und 14. Das von der Sondenspitze 11 zwischen 14 und 15 zurückfließende Wasser verläßt die Sonde durch die Austrittsbohrung 23. Die Pulverrohre 12 durchsetzen den Kühlwasserverteiler und sind an seinem den Rohren 14 und 15 abgewandten Ende befestigt.

Für den Fall, daß durch alle Pulverrohre 12 derselbe Stoff dem Plasma zugeführt werden soll, enden die Pulverrohre 12 in einem Sondenkopf 31 entsprechend den Fig. 6 und 7. Der Sondenkopf 31 besitzt an seiner den Rohren 12 abgewandten Seite eine trichterförmige Ausnehmung 32, in deren Zentrum sich eine kegelförmige Spitze befindet 33. Durch Bohrungen 34 treten die Rohre in den Sondenkopf 31 ein, wobei sie im Bereich des Trichters und des Kegels so abgeschnitten sind, daß ihre Enden mit der Innenfläche des Sondenkopfes formschlüssig sind. Das Pulveraerosol  $P$  wird durch ein unmittelbar an den Sondenkopf angeschlossenes Rohr oder einen Schlauch, die in den Figuren nicht gezeigt sind, zugeführt. Der Kegel 33 bewirkt, daß sich kein Pulver im Bereich zwischen den Rohren 12 ansammelt.

Ein besonderer Vorteil der anhand der Fig. 2/3 und 5/6 beschriebenen Anordnungen ergibt sich daraus, daß durch die Rohre 12 unterschiedliche Aerosole dem Plasma zugeführt werden können. Je nach Anwendung sind in diesem Fall mehrere Sondenköpfe einzusetzen, oder jedes der Rohre 12 ist unmittelbar mit einem Pulverförderer zu verbinden.

Abwandlungen der beschriebenen Ausführungsbeispiele ergeben sich aus den Fig. 7 und 8. Speziell in Fig. 7 ist gezeigt, daß ein Pulverzuführungsrohr 13 bis an die Austrittsplatte 16 heranreichen kann. Durch die spezielle Formgebung der Platte 16 werden die Pulverpartikel radial verteilt, wobei sie eine radiale Geschwindigkeitskomponente erhalten. In diesem Fall weist die Austrittsplatte 16 in ihrem Zentrum eine kegelförmige Erhebung 19 auf, die vorteilhafterweise die Ansammlung von Pulver im Zentrum der Platte 16 verhindert.

Die vorstehend beschriebenen Anordnungen können in weiteren Punkten variiert werden. Beispielsweise können die Pulverrohre 12 bereits innerhalb des Mittelrohres bei einem Pulverzuführungsrohr 13 vereinigt werden, das den Kühlwasserverteiler 21 in analoger Weise wie die Rohre 12 durchsetzt. Die Pulverrohre 12 können auch durch einen im allgemeinen zylindrischen Körper ersetzt werden, der auf seiner gesamten Länge von parallelen Kanälen durchzogen ist, die ähnlich angeordnet sind wie die Rohre 12 in Fig. 2 und 5.

Die Anordnung wurde speziell für das Verdampfen pulverförmiger Aerosole beschrieben. Entsprechendes gilt aber auch für Flüssigkeitsaerosole.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Einbringung pulverförmiger Feststoffe oder Flüssigkeiten in ein induktiv gekoppeltes Plasma, wobei die Feststoffe oder Flüssigkeiten zunächst in ein Aerosol überführt werden und anschließend das Aerosol dem Plasma zugeführt wird, dadurch gekennzeichnet, daß das Aerosol vollständig verdampft wird, indem

- das Aerosol dem Plasma über eine axial in bezug auf das induktiv gekoppelte Plasma angeordnete Sonde zugeführt wird, wobei
- dem Aerosolstrom eine radiale Geschwindigkeitskomponente aufgeprägt und
- das Aerosol weiträumig außerhalb des Axialbereiches im Plasma verteilt wird, so daß
- das Aerosol in Plasmazonen gebracht wird, bei dem höhere Temperaturen als im Axialbereich vorliegen.

2. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach Anspruch 1 mit einer Sonde zum Injizieren des Aerosols in das Plasma, dadurch gekennzeichnet, daß die Sonde (10) mehrere parallele Hohlelemente (12) enthält, denen eine geeignet geformte Austrittsplatte (16) vorgeschaltet ist.

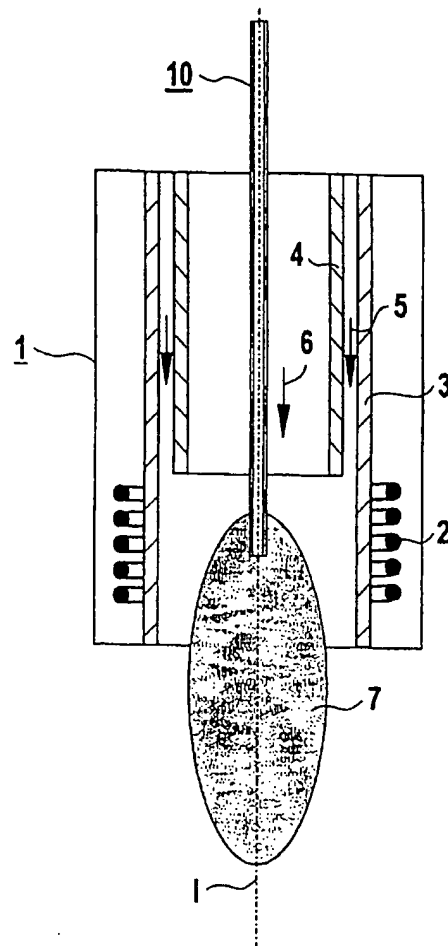
3. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlelemente durch diskrete Rohre (12) gebildet sind.

4. Vorrichtung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß wenigstens zwei Rohre (12) vorhanden sind.

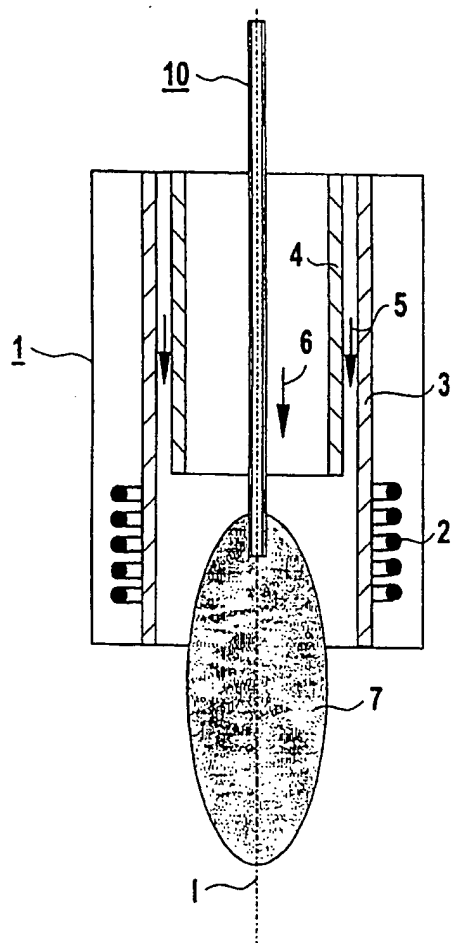
5. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß vier gleichartige Rohre (12) vorhanden sind, die symmetrisch zur Austrittsplatte (16) angeordnet sind.

6. Vorrichtung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Hohlelemente in die Austrittsplatte (16) integriert sind.

7. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß in die Austrittsplatte (16) Richtungsableitungselemente (19) integriert sind.



**FIG 1**  
 (Stand der Technik)



**FIG 1**  
 (Stand der Technik)

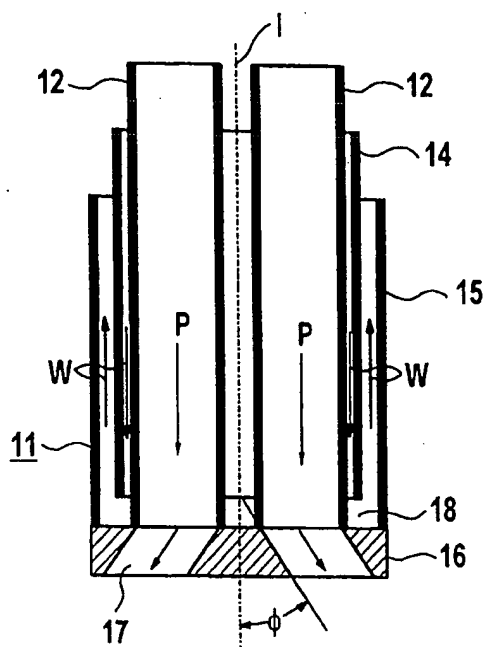


FIG 2

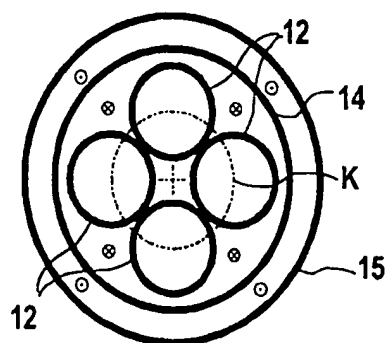


FIG 3

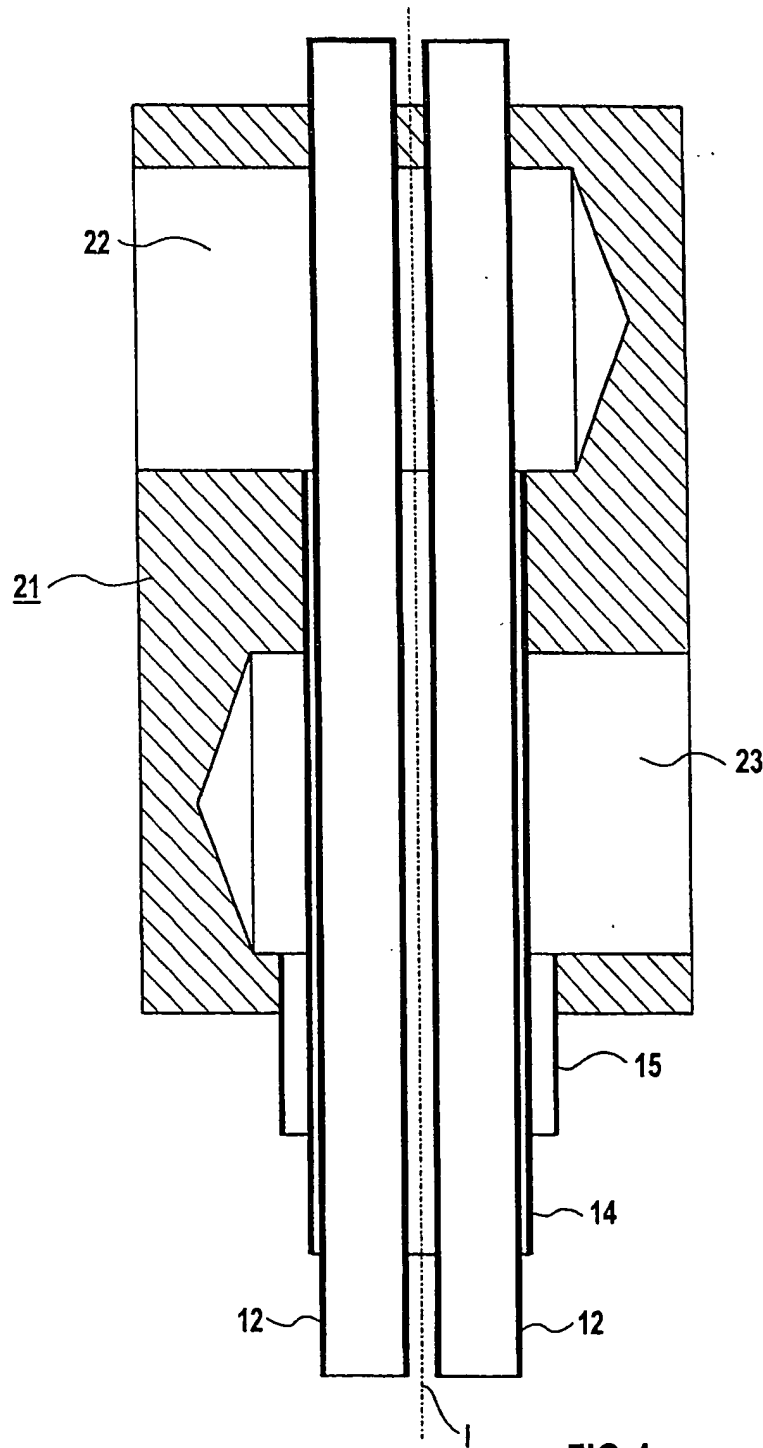


FIG 4



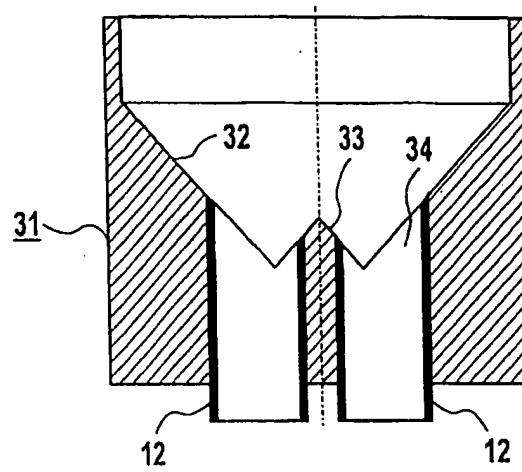


FIG 5

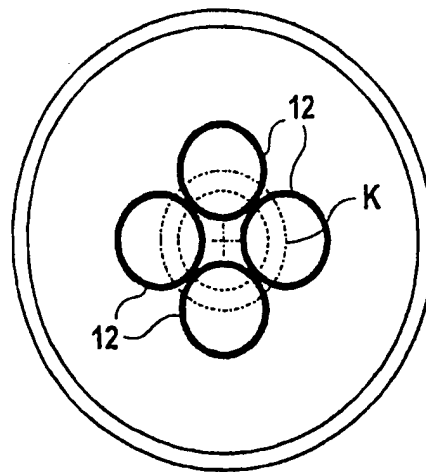


FIG 6

